

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-145302

⑪ Int. Cl.⁴

C 01 B 3/50
B 01 D 53/22

識別記号

庁内整理番号

8518-4G
A-7824-4D
G-7824-4D

⑬ 公開 平成1年(1989)6月7日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 水素の精製方法および装置

⑮ 特 願 昭62-300090

⑯ 出 願 昭62(1987)11月30日

⑰ 発 明 者 箭 原 繁 雄 神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオニクス株式会社
平塚工場内

⑱ 発 明 者 大 塚 健 二 神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオニクス株式会社
平塚工場内

⑲ 出 願 人 日本バイオニクス株式 東京都港区西新橋1丁目1番3号 (東京桜田ビル8階)
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 小 堀 貞 文

明 細 書

1 発明の名称

水素の精製方法および装置

2 特許請求の範囲

(1) パラジウム合金膜を透過膜とする水素透過セルの入口から不純物を含有する水素を導入し、該透過膜を透過させて水素中に含有される不純物を除去し、水素透過セルの出口から精製水素を供給する水素の精製方法において、精製水素の供給量の極端な減少時乃至供給の中断時に水素透過セルの出口側で精製水素の系外への連続的バージをおこなって水素の透過量を水素透過セルの精製能力の0.5%以上に維持し、セルの内部から脱離する不純ガスによる精製水素の純度低下を防止することを特徴とする水素の精製方法。

(2) 内部がパラジウム合金膜で一次側および二次側に仕切られ、該一次側に原料水素の入口およびブリード口、該二次側に精製水素の出

口を有する水素透過セルと、該出口に接続された精製水素の供給主管と、該供給主管に設けられた流量検出器と、該供給主管から分岐したバージ側管と、当該バージ側管に設けられ、且つ該水素透過セルにおける水素の透過量を所定値以上に維持するためのバージ弁とを備えてなることを特徴とする水素精製装置。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は高純度水素の精製方法および装置に関するものであり、さらに詳細にはパラジウム合金膜を透過させることによって水素を超高純度に精製するとともに常に高純度状態で供給しうる水素の精製方法および装置に関するものである。

半導体製造プロセスなどにおいては高純度の水素が多量に使用されるが、近年高度集積化の急速な進展にともない水素の純度も超高純度であることが要求されている。

〔従来の技術〕

パラジウムおよびパラジウム合金が水素ガスだけを選択的に透過することは知られており、この特性を利用して高純度水素を得るためにパラジウム合金透過膜を用いた水素精製装置が使用されている。このような水素精製装置は例えばパラジウム合金水素透過セル、ガスクーラー、配管、継手およびバルブなどから構成されている。水素透過セルは例えば一端が封じられた複数本のパラジウム合金細管が開口端で管板に固定されてセル内に収納され、このパラジウム合金および管板によってセル内が二つの空間に仕切られ、パラジウム合金細管の外側が一次側、内側が二次側とされたものである。パラジウム合金細管の内部には一次側と二次側との差圧に耐えることができ、かつ、透過した水素の流路空間を保つために必要に応じスプリングが挿入されている。

水素ガスの精製時には水素透過セルを300～500℃に加熱しながら、原料ガスが加圧状態でセルの一次側に導入され、水素ガスのみが

パラジウム合金細管の外側（一次側）から内側（二次側）へと選択的に透過され、コイルスプリングの流路空間およびセルの二次側空間を経由してセルの精製ガスの出口に達し、供給ラインを経て精製水素の使用プロセスなどに供給される。

パラジウム合金細管は充分に脱ガス処理された純度の高いパラジウム合金膜を使用することにより、ヘリウムリークテストで 1×10^{-10} atm/cm sec に合格するものが得られ不純物の恐れは全くなく、透過時点における水素ガスの純度は実質的に100%であるとされている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

このようなパラジウム合金膜を使用した水素透過セルでは透過するのは水素のみであることから、パラジウム合金膜を透過した時点では水素の純度は100%とみることができる。しかしながら、このような純水素が得られても、セルの二次側出口において純度低下が見られ純度として99.999999%（不純物として10

ppb）程度に限界であった。これに対し、最近に至り、セルを構成する金属材料の表面に存在する微細な穴、クラックなどに滞留し、通常の掃気によって除去できない不純ガスが逐次精製水素中に混入することが純度低下を生ずる原因の一つであることが判明し、このような穴、クラックなどをなくするためセルの内面を精密に研磨することが試みられ、これによって通常の精製能力に応じた精製および供給をおこなっているときには少くとも99.999999%以上に維持できるようになった。

しかしながら半導体製造プロセスなどの水素使用プロセスにおいては条件によっては精製水素の使用量がしばしば変動し、これに対応して、供給量も極端に減少したり、供給が中断されることもあり、このような条件下では高純度が維持できなくなり、サブミクロン級の半導体製造プロセスなどにおける高度技術や、高精度分析におけるゼロガスなどの用途に対処できないという問題点があった。本発明は上記のような条

件下においても精製水素の純度低下を防止し、常に高純度を維持し、所望によっては99.9999999%以上（不純ガスとして1 ppb以下）の超高純度精製水素を供給しようとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らはパラジウム合金膜を用いた水素透過セルから半導体製造プロセスなどに常に超高純度の精製水素を供給するべく鋭意研究を重ねた結果、セルを構成するステンレス材などに含有される炭素系物質が高温下において水素との相互作用などにより、炭素含有ガスとして表面から徐々に脱離することおよびその速度が、水素の流量には関係なくほぼ一定であるという新知見を得たことにより、精製水素の低負荷供給時乃至供給中断時に精製水素の連続的ペースをおこない、水素透過セルの水素の透過量を常に所定量以上に維持することによって純度の安定した精製水素を供給しうることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、

- (1) パラジウム合金膜を透過膜とする水素透過セルの入口から不純物を含有する水素を導入し、該透過膜を透過させて水素中に含有される不純物を除去し、水素透過セルの出口から精製水素を供給する水素の精製方法において、精製水素の供給量の極端な減少時乃至供給の中断時に水素透過セルの出口側で精製水素の系外への連続的バージをおこなって水素の透過量を水素透過セルの精製能力の0.5%以上に維持し、セルの内部から脱離する不純ガスによる精製水素の純度低下を防止することを特徴とする水素の精製方法。

- (2) 内部がパラジウム合金膜で一次側および二次側に仕切られ、該一次側に原料水素の入口およびブリード口、該二次側に精製水素の出口を有する水素透過セルと、該出口に接続された精製水素の供給主管と、該供給主管に設けられた流量検出器と、該供給主管から分岐したバージ側管と、当該バージ側管に設けら

セルの入口1は原料水素の導入管8に、ブリード口3は弁11を有するブリード管12にそれぞれ接続されている。また、出口2は流量検出器F1を有する供給主管によって使用プロセス側の供給弁9と接続されている。さらに供給主管10の流量検出器F1の下流側とブリード管12のブリード弁11の下流側とはバージ側管13で接続され、バージ側管13にはバージ弁14として流量調節弁が設けられている。水素の精製はセルを300〜500℃に加熱しながら原料水素を加圧状態でセル4の一次側を導入することによっておこなわれる。導入管8から入口1を経てセル4の一次側に入った原料水素はパラジウム合金細管6、…、6の外側（一次側）から内側（二次側）へと透過され、精製水素として出口2から供給主管10を経て使用プロセス側の供給弁9に至り、供給弁9の開度に応じた流量で半導体製造プロセスなどの水素使用プロセスに供給される。この間セル4の一次側にはパラジウム合金細管6、…、6を透過し

れ、且つ該水素透過セルにおける水素の透過量を所定値以上に維持するためのバージ弁とを備えてなることを特徴とする水素精製装置である。

本発明は半導体製造プロセスなどの水素使用プロセスにその使用条件に応じて、精製水素を常に超高純度で供給するための水素の精製に適用される。

本発明を、図面によって具体的に説明する。

第1図は水素透過セルの縦断面概略図およびこれに接続された配管のフローシートである。

第1図において原料水素の入口1、精製水素の出口2およびブリード口3を有するステンレス製の円筒状のセル4内に一端が封じられ、内部にコイルスプリング5が挿入された複数本のパラジウム合金細管6、…、6がその開口端で管板7にそれぞれ固定されて収納され、このパラジウム合金細管6、…、6および管板7によってセルの内部が二つの空間に仕切られ、パラジウム合金細管6、…、6の外側が一次側、内側が二次側とされた水素透過セルとされている。

ない原料水素中の不純ガスが蓄積してくるが、ブリード管12のブリード弁11を操作してガスの一部を随時ブリードすることにより、一次側の水素ガス濃度は定常に保たれる。水素透過セルの精製能力に応じ通常の流量で精製水素が供給主管10および供給弁9を経て供給されているときにはバージ弁14は閉じられており、精製水素のバージはおこなわれない。

次に水素使用プロセスにおける精製水素の使用条件などにより、供給弁9の開度が絞られて供給量が著しく減少したり、供給弁9が閉じられて供給が一時的に中断されたときには、セル4における水素の透過量を所定値以上に維持するために、バージ側管13のバージ弁14が開かれて精製水素のバージがおこなわれる。セル4の出口から出る精製水素の流量は流量検出器F1で監視され、供給主管10における精製水素の流量が所定値よりも小さくなったときにはバージ弁が開かれ、バージがおこなわれることにより水素の透過量は常に所定値以上に維持さ

れる。これによって水素透過セルの二次側における不純ガスの蓄積は防止され、常に超高純度の精製水素が供給される。

本発明の装置においてパラジウム合金の水素透過膜はセル内空間を一次側および二次側空間に仕切ることができるものであればその形状には特に制限はないが、例えば第1図に示されたような細管状のもの他、平板状、波板状およびベローズ状のものなどが挙げられ、必要に応じてこれらはスプリングおよび支持体などとともに使用される。セルの二次側の不純ガスを精製水素によってパージするためのパージ側管は精製水素の供給主管から分岐して設けられるが、その他端は第1図で示されたようにブリード管に接続されてもよく、接続せずに安全な場所に導いたうへ開放状態とされてもよいが、精製装置全体をコンパクトにまとめる見地からはブリード管に接続されることが好ましい。

供給主管に設けられる流量検出器は供給主管を流れる精製水素の流量を精度よく検出する

ものであればよく、例えば差圧式、電磁式、面積式などが挙げられる。又、パージ側管に設けられるパージ弁としては各種流量調節弁および電磁開閉弁などがある。水素の透過量を常に所定値に維持し、パージによる水素の必要以上のロスを防止するにはセルにおける水素の透過量が所定値に保てるよう供給量の変化に対応してパージ量の調節可能なものが好ましく、一方、所定値が比較的小さくパージ量の経済的影響が小さいときなどにはニードル弁などを組み合わせて開閉式の弁としてもよく、それぞれの条件に応じて適宜選択しうる。本発明においてパージ操作は手動によってもおこなえるが、自動化することが好ましい。自動化する場合には、純度低下を防止するに必要とされる流量の所定値が設定でき、流量検出器からの信号によって流量が所定値以下のときにはパージ弁を開くための操作信号を伝達しうる各種調節計、制御用電算器などが使用される。

次に本発明における精製水素の供給量および

パージ量の関係について説明する。

精製能力に応じた流量で精製がおこなわれ、精製水素が供給主管を経て水素使用プロセスに供給される正常運転時には不純ガスの影響による精製水素の純度低下は見られずこのときにはパージは特に必要としない。

次に供給量が水素透過セルの精製能力に対して著しく減少したり、供給が中断したときに精製水素のパージがおこなわれる。

高純度を維持するためのセルの二次側における精製水素の流量、すなわち必要透過量は要求される純度、水素透過セルの形質、大きさ、材質および運転条件などによって異なり、一概に特定はできないが、例えばそれぞれの精製装置における精製能力に対する透過量の割合(%)で定めることができる。通常、精製能力は水素透過セルの一次側圧力を $9.8 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、二次側圧力を $0.03 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ としたときの単位時間当りの水素の透過量(Nm^3/h)として表わされることが多く、本発明における精製能力はこの

条件によって表した値である。要求される高純度の精製水素を得るために必要とされる透過量を精製能力に対する割合で示すと見そ下記の通りである。

要求される純度	精製能力に対する 必要透過量
99.999999%以上(不純ガス 10ppb以下)	0.5%以上
99.9999999%以上(不純ガス 1ppb以下)	5%

すなわち、要求される純度が高いほど、必要透過量は増加し、これらのうち供給された残りの精製水素は側管からパージされる。

本発明は99.999999%以上の精製水素を得るため水素の透過量は常に精製能力の0.5%以上に維持され、本発明の装置において制御部で設定される流量の所定値は精製能力の0.5%以上とされ、さらに高純度が要求されるときにはこれに応じて流量の所定値が高く設定される。

[発明の効果]

本発明の方法によれば精製水素の供給が著しく減少したり、供給が一時的に中断したときに生ずる純度低下を完全に防止することができ、本発明の装置を使用することによって透過量が自動的に所定値以上に維持され、常に超高純度の精製水素を供給することが可能となった。

〔実施例〕

実施例 1

第1図で示されたと同様な構成で金、銀を含むパラジウム合金からなる外径1.6mm、厚さ0.08mm、長さ330mmで内部にステンレス製のスプリングが挿入された細管56本が用いられた精製能力(一次調圧力9.8kg/cm²G、二次調圧力0.03kg/cm²Gとしたときの水素透過量)1,200Nℓ/hの精製装置を使用した。必要透過量の所定値を120Nℓ/h(精製能力の10%)に設定し、320℃で一次調圧を5.0kg/cm²Gで純度99.95%の原料水素を導入し、パラジウム合金細管を透過させながら供給主管を経て供給弁から20Nℓ/h

で水素を抜き出したところ同時にパーシ弁が開いてパーシがおこなわれ、透過量は120Nℓ/hに保たれた。この状態で精製水素中の不純ガス濃度を水素炎イオン化検出器付全炭化水素分析計を用いて測定したところ不純ガスは全く検出されなかった(1ppb以下)。

4. 図面の簡単な説明

第1図は水素透過セルの縦断面概図および配管のフローシートである。

図面の各番号は以下の通りである。

- | | | |
|-------------|----------|---------|
| 1 入口 | 2 出口 | 3 ブリード口 |
| 4 セル | 5 スプリング | |
| 6 パラジウム合金細管 | 8 導入管 | |
| 9 供給弁 | 10 供給主管 | |
| 11 ブリード弁 | 12 ブリード管 | |
| 13 パーシ側管 | 14 パーシ弁 | |

特許出願人 日本バイオニクス株式会社

代表者 山崎良一

代理人 弁理士 小堀貞文

